

聚氯乙烯树脂 及其应用

谢建玲 桂祖桐 蔡绪福 等编著



化学工业出版社

聚氯乙烯树脂 及其应用

谢建玲 桂祖桐 蔡绪福 等编著



化学工业出版社

·北京·

本书以量大面广的悬浮法聚氯乙烯树脂及其配混物为重点,以制品的加工应用为主线,全面叙述了聚氯乙烯行业的发展历史,聚合技术的进展,结构和性能的表征,配方原理和加工技术原理。并分别论述了聚氯乙烯管材、型材、注塑制品、电线电缆以及薄膜和片材的配混物和制品的国内外应用情况、配方原理、基础配方、成型加工设备和工艺以及所执行的标准规范。本书还以专门章节叙述了聚氯乙烯的毒性、环保和废物回收利用等内容。

本书可供从事聚氯乙烯树脂生产、科研、应用等技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

聚氯乙烯树脂及其应用/谢建玲等编著. —北京:化学工业出版社, 2007.9

ISBN 978-7-122-01071-1

I. 聚… II. 谢… III. 聚氯乙烯-树脂-基本知识 IV. TQ325.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第139036号

责任编辑:白艳云 杜春阳 李胤

装帧设计:潘峰

责任校对:顾淑云

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市延风装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张18 字数505千字 2007年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:40.00元

版权所有 违者必究

前 言

从实验室发现聚氯乙烯已有一百多年历史，聚氯乙烯工业化生产也有七十多年了。众所周知，聚氯乙烯树脂与配合剂配混后可以制成性能范围和应用领域极为广泛的各种各样制品，加上生产聚氯乙烯的原料丰富易得，具有优越的性能/价格比，尤其它是可以从丰富资源——普通原盐中得到的一种塑料，与其他塑料相比，每生产 1kg 聚氯乙烯需较少的地球化石资源。世界上大量聚氯乙烯用于建材如管材、管件、墙板、窗框等，用以代替传统建材如木材、钢材、水泥等。聚氯乙烯具有制造容易、安装方便、节能降耗等作用，对社会做出了长期有效的贡献，使资源得到充分利用。所以在 20 世纪和平发展时期，聚氯乙烯工业得到迅速发展。聚氯乙烯得以在众多聚合物品种中脱颖而出，成为实现工业化年代最早、制品品种繁多、产量庞大、长期以来一直是世界上最主要的塑料品种之一。聚氯乙烯与聚烯烃在性能上各有千秋，既相互竞争，又相互渗透，优势互补，在机遇和挑战中共同发展，共同构筑塑料工业的支柱，使塑料成为 20 世纪在材料科学上最伟大的成就之一。

20 世纪 70 年代曾因氯乙烯单体的致癌性，使聚氯乙烯工业遭受严重挫折。之后，国际上环保团体，如绿色和平组织，曾对所有含氯化学品（重点是聚氯乙烯，因为它是耗氯的最重要产品）在世界范围内宣战。聚氯乙烯工业界花费大量投资，付出重大代价，积极而及时地改造设备，改进工艺，通过科学研究，开展社会调查，并启动废物回收利用活动，取得丰硕科研成果，以及社会和经济效益。20 世纪末期至今，环保对聚氯乙烯的指责总体上有相当大程度的缓和，能够全面和客观地对待和评价聚氯乙烯材料。权威人士称“采用从摇篮到坟墓的生命周期评估方法，将聚氯乙烯与许多其他材料对比，结果表明聚氯乙烯和其他材料同样好，没有任何排斥采用聚氯乙烯材料的理由”。

长期实践表明：树脂生产、塑料加工和制品应用部门之间加深了解，参与渗透，做好售后服务，对最终制品负责是开发树脂和塑料制品品种、提高技术含量、加速发展生产的根本途径。这也是编写本书的前提和愿望。为了满足我国聚氯乙烯行业发展形势，满足同行们普及和提高专业知识的需要，化学工业出版社组织编写本书。本书以量大面广的悬浮法聚氯乙烯树脂及其配混物为重点，以制品的加工应用为主线，全面叙述了聚氯乙烯行业的发展历史，聚合技术的进展，结构和性能的表征，配方原理和加工技术原理，并分别论述了聚氯乙烯管材、型材、注塑制品、电线电缆以及薄膜和片材的配混物和制品的国内外应用情况、配方原理、基础配方、成型加工设备和工艺以及所执行的标准规范。全书还以专门章节叙述了聚氯乙烯的毒性、环保和废物回收利用等大家所关心的内容。

本书由谢建玲、桂祖桐、蔡绪福等编著。第1章由桂祖桐、王秀丽编写；第2章由蔡绪福、杨昌跃编写；第3章由蔡绪福、桂祖桐、杨昌跃编写；第4章由蔡绪福、王贵恒编写；第5章由桂祖桐、谢建玲编写；第6章和第7章由刘容德、桂祖桐编写；第8章、第9章和第10章由桂祖桐编写；第11章由王秀丽编写；第12章由谢建玲编写。全书由谢建玲策划组织，桂祖桐审阅修改定稿。本书承蒙化学工业出版社支持，以及编写同志所在单位的领导和同志们的关怀和帮助，编著者在此表示衷心感谢。由于各章编写的形式不同，且编著者水平有限，书中不足之处恳请读者批评指正。

编著者

2007年9月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 聚氯乙烯的开发过程	3
1.3 聚氯乙烯的发展状况	3
1.4 聚氯乙烯的聚合工艺进展	8
1.4.1 悬浮聚合	9
1.4.2 本体聚合	13
1.4.3 乳液聚合	13
1.4.4 溶液聚合	13
1.5 悬浮法聚氯乙烯的颗粒特性及改进方法	13
参考文献	14
第 2 章 聚氯乙烯的结构与性能	16
2.1 聚氯乙烯的结构	16
2.1.1 聚氯乙烯的大分子结构	16
2.1.2 聚氯乙烯的结晶	19
2.1.3 聚氯乙烯的聚集态特征	20
2.2 分子量和分子量分布	21
2.3 聚氯乙烯的颗粒尺寸和形态	24
2.4 聚氯乙烯的物理性能	27
2.5 聚氯乙烯的力学性能	29
2.5.1 拉伸性能	29
2.5.2 冲击性能	31
2.5.3 弯曲性能	33
2.5.4 硬度	33
2.6 聚氯乙烯的热性能	34
2.6.1 热转变温度	34

2.6.2	耐热性	34
2.6.3	热稳定性	36
2.7	聚氯乙烯的流变性质	37
2.7.1	聚氯乙烯及其配混料的流变行为	37
2.7.2	影响聚氯乙烯塑料物料流变行为的因素	38
2.8	聚氯乙烯的性能表征	39
2.8.1	分子量	39
2.8.2	黏数、K 值和平均聚合度 $\overline{DP}$	40
2.8.3	表观密度 (GB/T 3402—94 附录 A)	42
2.8.4	增塑剂吸收量 (GB/T 3400—93)	42
2.8.5	挥发物 (包括水) 含量 (GB 2914—87)	42
2.8.6	筛余物 (GB/T 2916—1997)	42
2.8.7	鱼眼 (GB/T 4611—93)	42
2.8.8	电导率 (GB 2915—87)	43
2.8.9	杂质粒子数 (GB 9348—88)	43
2.8.10	残留氯乙烯含量 (GB 4615—87)	43
2.8.11	白度 (GB 15565—1995)	43
2.8.12	干流性	44
2.8.13	加工流变性及塑化时间	44
	参考文献	45

第 3 章	聚氯乙烯的配方原理	46
3.1	聚氯乙烯塑料物料的组成	46
3.2	聚氯乙烯用稳定剂	48
3.2.1	稳定剂的品种和特征	48
3.2.2	稳定剂使用通则	57
3.3	聚氯乙烯用增塑剂	60
3.3.1	增塑剂的分类与选用	61
3.3.2	增塑剂对制品性能的影响	64
3.4	聚氯乙烯用润滑剂	70
3.5	聚氯乙烯用其他添加剂及其作用与特性	73
3.5.1	填充剂	73

3.5.2	着色剂	77
3.5.3	发泡剂	80
3.5.4	阻燃剂	83
3.5.5	抗静电剂	83
3.5.6	防霉剂	83
3.5.7	聚氯乙烯用加工助剂	84
3.6	聚氯乙烯塑料物料的配方原理及配方设计方法	87
3.6.1	聚氯乙烯塑料物料的配方原理	88
3.6.2	聚氯乙烯塑料物料的配方设计方法	92
3.7	聚氯乙烯塑料配方的表示方法及实例	98
3.7.1	聚氯乙烯塑料物料配方表示方法	98
3.7.2	聚氯乙烯塑料物料配方实例	98
3.8	聚氯乙烯塑料物料的配混原理与配制过程	102
3.8.1	聚氯乙烯塑料物料的配混原理	102
3.8.2	聚氯乙烯物料的配混工艺与过程	102
3.9	聚氯乙烯的共混改性	114
3.9.1	聚氯乙烯共混改性方法	114
3.9.2	聚氯乙烯的典型共混体系	115
	参考文献	124

第4章 聚氯乙烯的成型加工 127

4.1	概述	127
4.1.1	聚氯乙烯加工成型技术的分类	127
4.1.2	配混物制备在聚氯乙烯加工中的作用和重要性	129
4.1.3	聚氯乙烯制品加工成型的基本过程	130
4.1.4	聚氯乙烯成型加工技术的发展动态	131
4.2	聚氯乙烯及其配混物在加工过程中的流变行为	136
4.2.1	聚氯乙烯物料在加工设备中的流动	137
4.2.2	聚氯乙烯塑料熔体加工过程的黏弹行为	138
4.3	聚氯乙烯的熔融性质与行为	139
4.4	加工过程中聚氯乙烯配混物的结构变化与形态发展	143
4.5	聚氯乙烯的加工工艺特性	144

4.5.1	聚氯乙烯的热稳定性与成型加工的关系	144
4.5.2	剪切熔化特性	148
4.5.3	熔体黏度-剪切特性	149
4.5.4	熔体强度	150
4.6	聚氯乙烯口模成型原理	152
4.6.1	聚氯乙烯的挤出成型过程及螺杆挤出机的基本结构	152
4.6.2	挤出成型原理	155
4.6.3	挤出过程分析及加工条件对性能的影响	161
4.6.4	口模成型制品的不均匀性及影响因素	178
4.7	聚氯乙烯注射成型原理	179
4.7.1	注射成型装备的基本结构及成型工艺过程	180
4.7.2	聚氯乙烯用注塑机的技术要求	186
4.7.3	注射工艺条件设置原则	190
4.7.4	聚氯乙烯注塑中的热分解问题及其处理方法	195
4.8	压延成型	196
4.8.1	概述	196
4.8.2	压延成型设备	197
4.8.3	压延成型工艺	203
4.8.4	影响压延制品质量的因素	208
4.9	二次成型	211
4.9.1	二次成型的黏弹性原理	211
4.9.2	中空吹塑成型	213
4.9.3	热成型	217
4.10	其他成型方法	221
4.10.1	压制成型	221
4.10.2	浸涂成型	223
4.10.3	搪塑成型	224
4.10.4	滚塑成型	226
	参考文献	226

第5章	聚氯乙烯管材	228
-----	--------------	-----

5.1	聚氯乙烯管道工业概况	228
5.2	聚氯乙烯管道的特征和应用	229
5.2.1	塑料管道的特点	229
5.2.2	聚氯乙烯管道的特点	230
5.2.3	聚氯乙烯管道的基本情况	232
5.2.4	聚氯乙烯管材的规格	234
5.3	管材料	238
5.3.1	管材料标准	238
5.3.2	树脂的选用	246
5.3.3	稳定剂的选用	247
5.3.4	润滑剂的选用	249
5.3.5	填料的选用	250
5.3.6	加工助剂的选用	251
5.3.7	典型的管材料配方	251
5.4	管材挤出设备和工艺	254
5.4.1	管材挤出生产线	254
5.4.2	管材挤出设备	255
5.4.3	口模结构	256
5.4.4	定径和冷却	260
5.4.5	牵引	263
5.4.6	切割	265
5.4.7	管材扩口	265
5.4.8	生产过程自动化	266
5.4.9	波纹管材生产线	267
5.5	聚氯乙烯管道的安装、施工和检查	268
5.5.1	前期准备工作	268
5.5.2	聚氯乙烯管道的安装和施工	269
5.5.3	检查和测试	272
	参考文献	275

第6章 聚氯乙烯型材

6.1	概述	277
-----	----------	-----

6.2	基础树脂	278
6.2.1	对基础树脂功能的要求	278
6.2.2	基础树脂的选择	279
6.3	抗冲改性技术	280
6.3.1	硬质聚氯乙烯的增韧方法	280
6.3.2	抗冲改性剂种类	281
6.3.3	增韧机理	282
6.3.4	抗冲改性剂的特点及应用情况	283
6.4	阻燃抑烟技术	285
6.4.1	聚氯乙烯的热降解行为	286
6.4.2	燃烧的成烟机理	286
6.4.3	聚氯乙烯抑烟机理	287
6.4.4	聚氯乙烯阻燃抑烟技术进展	287
6.4.5	加工助剂对聚氯乙烯阻燃抑烟的影响	290
6.5	抗老化性能	293
6.5.1	型材老化的现象及机理	293
6.5.2	聚氯乙烯异型材自然气候老化历程	293
6.5.3	影响聚氯乙烯型材老化的因素	295
6.5.4	解决的措施与方法	297
6.5.5	国内聚氯乙烯抗老化新动向	300
6.6	型材的加工设备	300
6.6.1	型材加工用设备流程	300
6.6.2	挤出机	300
6.6.3	挤出机头及口模设计	302
6.6.4	异型材冷却定型和牵引	305
6.7	型材的挤出成型工艺	309
6.7.1	型材生产工艺流程	309
6.7.2	配混料及其生产工艺	309
6.7.3	挤出工艺控制	310
6.7.4	真空定型	316
6.7.5	冷却过程	317
6.7.6	牵引过程	318

6.8 型材加工设备和技术的进展	320
6.8.1 高速挤出设备	320
6.8.2 双股/多股挤出	321
6.8.3 硬质聚氯乙烯低发泡异型材生产技术	321
6.8.4 复合异型材生产技术	323
6.9 异型材典型配方及工艺举例	323
6.10 型材生产中出现的、原因及解决办法	324
参考文献	327

第7章 聚氯乙烯注塑制品

7.1 概述	329
7.1.1 聚氯乙烯注塑制品分类	329
7.1.2 注塑制品成型类型	330
7.2 注塑料的性质	330
7.2.1 注塑料类型及性质	330
7.2.2 聚氯乙烯注塑料的分解性质	334
7.3 注塑成型用设备	335
7.3.1 往复螺杆式通用注塑机的基本结构	335
7.3.2 聚氯乙烯用注塑机的技术要求	336
7.4 注塑工艺的控制	337
7.4.1 硬质聚氯乙烯的注塑加工性质	337
7.4.2 聚氯乙烯注塑工艺流程	338
7.4.3 注塑过程	338
7.4.4 注塑工艺条件	339
7.5 注塑配方原则	340
7.5.1 树脂及助剂的选择	340
7.5.2 典型配方举例	343
7.6 发泡制品的注塑	344
7.6.1 注射发泡料配方原则	344
7.6.2 注射发泡成型工艺	345
7.7 注塑工艺举例	347
7.7.1 多级注塑工艺举例	347

7.7.2 注塑工艺参数举例	348
7.8 常见问题及解决措施	349
参考文献	350

第8章 聚氯乙烯电线电缆

8.1 电线电缆概述	351
8.2 聚氯乙烯电线电缆	352
8.2.1 概述	352
8.2.2 电力电缆	354
8.2.3 通信电缆	358
8.2.4 电器装备用电线电缆	362
8.3 聚氯乙烯电缆料	364
8.3.1 概述	364
8.3.2 我国聚氯乙烯电线电缆料的标准	365
8.3.3 电线电缆料组分的选用	368
8.4 电线电缆的加工	376
参考文献	379

第9章 聚氯乙烯片材和薄膜

9.1 概述	382
9.2 片材和薄膜的应用及要求	387
9.2.1 包装用片材和薄膜	387
9.2.2 非包装用薄膜和片材	389
9.2.3 地面材料	391
9.3 配方原则	393
9.3.1 聚氯乙烯树脂的选用	393
9.3.2 稳定剂的选用	394
9.3.3 增塑剂的选用	398
9.3.4 润滑剂的选用	405
9.3.5 填料的选用	407
9.3.6 抗冲改性剂	409
9.3.7 基础配方	409
9.4 聚氯乙烯薄膜和片材的压延生产工艺	425

9.4.1	压延机和压延技术	425
9.4.2	压延生产线	425
9.4.3	制造特定制品的技术问题	425
9.5	聚氯乙烯薄膜和片材的挤出生产工艺	431
9.5.1	挤出片材	431
9.5.2	挤出薄膜	434
9.6	聚氯乙烯薄膜和片材的糊涂覆生产工艺	441
9.6.1	聚氯乙烯糊的制备和储存	441
9.6.2	主要的聚氯乙烯糊涂覆工艺——展涂工艺	442
	参考文献	451
第 10 章	聚氯乙烯毒性、环保和回收利用	452
10.1	概述	452
10.2	聚氯乙烯生产过程中氯乙烯单体对健康的危害	456
10.3	聚氯乙烯树脂及其中所含氯乙烯单体对健康和环境的危害	460
10.4	聚氯乙烯的火灾危险性	463
10.5	增塑剂对健康和环境的影响	466
10.6	稳定剂对健康和环境的影响	472
10.7	废聚氯乙烯的回收和处理	478
10.7.1	处理废塑料和废聚氯乙烯的定位	478
10.7.2	处理废聚氯乙烯的模式和原则	483
10.7.3	回收和回用聚氯乙烯制品	486
10.7.4	热裂解回收化工原料	496
10.7.5	焚烧回收能量法	498
10.7.6	土埋处理	500
10.8	总的环境影响	501
	参考文献	503
第 11 章	聚氯乙烯市场和树脂产品开发状况	505
11.1	概述	505
11.2	聚氯乙烯市场状况	506
11.2.1	世界市场供需状况及行业发展趋势	506

11.2.2	国内市场供需状况及行业发展趋势	507
11.3	树脂产品开发	510
11.3.1	高表观密度聚氯乙烯	511
11.3.2	低聚合度聚氯乙烯	512
11.3.3	高聚合度聚氯乙烯	513
11.3.4	消光树脂	513
11.3.5	掺混树脂	515
11.3.6	耐热聚氯乙烯树脂	517
11.3.7	共聚树脂	517
	参考文献	518
第 12 章	聚氯乙烯标准和规范	520
12.1	概述	520
12.2	国际标准	520
12.2.1	分类和命名	521
12.2.2	试样制备和性能测定	526
12.3	ASTM 标准	527
12.4	我国国家标准	529
12.4.1	GB/T 3402.1—2005	529
12.4.2	GB 5761	529
12.5	结束语	534
附录 1	有关聚氯乙烯的制品和配混物以及性能测试 方法的我国国家标准	535
附录 2	有关聚氯乙烯的制品和配混物以及性能测试 方法的 ISO 标准	541
附录 3	有关聚氯乙烯的制品和配混物以及性能测试 方法的 ASTM 标准	553

第 1 章 绪 论

1.1 概述

聚氯乙烯 (PVC) 笼统指的是具有重复单元 $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ 的氯乙烯均聚物和具有少量其他共聚单体 (如乙酸乙烯酯、偏氯乙烯等) 的共聚物。这一术语不仅指的是聚合物本身, 还包括这些树脂与助剂 (如稳定剂、增塑剂及填料) 组成的配混物 (compounds) 以及采用各种加工方法所加工成的各种最终制品。

聚氯乙烯具有阻燃、耐候、防腐、抗水及化学品腐蚀性、较好的综合力学性能和电绝缘性能的优点, 缺点是热稳定性和抗冲性能差。纯粹聚氯乙烯树脂无实用意义, 实际聚氯乙烯塑料性能取决于包括聚氯乙烯树脂和各种助剂之配混物的组成。其中, 显然与聚氯乙烯树脂分子量、分子量分布和粒子表面结构密切相关。目前, 商品聚氯乙烯树脂的分子量范围为 1.9 万~50 万 (平均聚合度为 360~8000), 国产通用悬浮聚氯乙烯 SG1~SG8 型树脂平均分子量为 4 万~10 万 (平均聚合度为 650~1600)。这些参数都在树脂生产过程中予以控制并确定。其中绝大部分通用聚氯乙烯是粒径 50~250 μm 的粉料; 也有粒径 0.2~15 μm 的糊树脂。增塑糊 (plastisol) 和有机糊 (organosol) 分别是聚氯乙烯树脂分散在增塑剂和挥发性稀释剂中的体系。约 90% 商品聚氯乙烯树脂是聚氯乙烯均聚物, 只有很少品种共聚物具有工业价值。发展共聚物是为了改进未增塑聚氯乙烯熔体的流动性能。随着生产和加工未增塑聚氯乙烯技术的改进和市场的变动, 对共聚物的需求量显著下降。目前仍然使用的为约含 12% 乙酸乙烯酯的共聚物和与偏氯乙烯的共聚物以及极少数特殊共聚物。

当聚氯乙烯树脂与配合剂合理地配混 (compounding) 后, 与

其他通用塑料相比，其很易于加工，无需昂贵添加剂就可以加工成为具有相当大强度和硬度的硬质制品，和与增塑剂配混加工成很柔软的制品，制品的性能和应用领域极为广泛。加之原料丰富易得，其具有很优越的性能/价格比。因为它是可以从丰富资源——普通原盐中得到的一种塑料，而其他塑料常需从 100% 石油烃类制成，因而生产 1kg 聚氯乙烯需较少的地球化石资源。世界上约 60% 聚氯乙烯用于建材，如管材、管件、墙板、窗框等，用以代替传统建材，如木材、金属、水泥等，它具有寿命长、制造容易、安装方便、节能降耗的作用，可持续地对社会做出长期的重要贡献。它的增长速度常高于建筑业发展速度。在 20 世纪和平发展时期，聚氯乙烯就得到迅速发展。因此，聚氯乙烯得以在众多聚合物品种中脱颖而出，成为实现工业化年代最早、应用范围极广的世界上最主要塑料品种之一。聚氯乙烯的重要性还在于其单独占有世界总氯消费量的 35%。氯也是化学工业的重要基础。20 世纪末世界上氯产量达 $40 \times 10^6 \text{ t/a}$ ，除聚氯乙烯外，氯产品还有杀虫剂、黏结剂、漂白剂等。1984 年以来，4000 种药品中有 600 种被批准为人类使用的药品是有机氯化物，大约 60% 消费品是含有氯或者氯制成的制品 (CE IVEW 1994)。氯与烧碱是电解食盐时以 1 : 0.875 比例联产的两种基础化工原料，所以，聚氯乙烯对氯碱平衡起着关键的杠杆作用。按 Chemical Week 报道，常把聚氯乙烯发展作为化学工业的先行指标，它也常是反映国民经济发展的晴雨表。

20 世纪 70 年代曾因氯乙烯单体的致癌性使聚氯乙烯工业严重受挫，之后，国际上环保团体（如绿色和平组织）对所有含氯化学品，重点放在聚氯乙烯，因为它是耗氯的主要产品，尤其是在 80 年代后期到 90 年代中期的西欧，而后转向北美，在世界范围内对聚氯乙烯宣战。聚氯乙烯工业界花费大量投资，付出重大代价，积极而及时地改造设备，改进工艺，进行大量科学研究，开展社会调查，并启动废物回收利用活动，取得大量科研成果以及经济和社会效应。在 20 世纪末期至今，使环保对聚氯乙烯的指责不仅在总体上有相当大程度的缓和，能较全面和客观地正面对待和评价聚氯乙烯材料。详细情况见本书第 10 章。